

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-124158

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14

(21)Application number : 2001-317778

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.2001

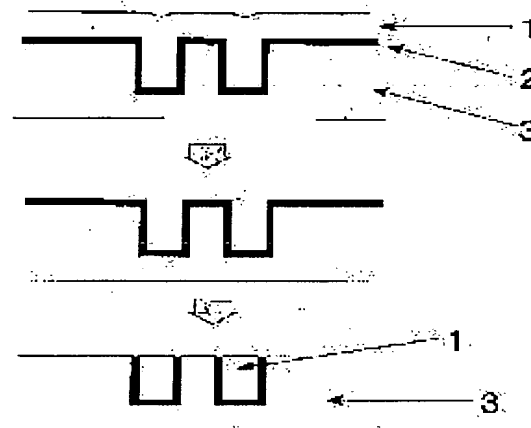
(72)Inventor : TAKEDA TOSHIRO
OGAWA TOSHIHIKO
KIMURA MICHIO

(54) POLISHING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing composition which has high selectivity of large polishing rate of copper and small polishing rate of tantalum compound in a CMP processing process of a semiconductor device having a copper film and tantalum compound.

SOLUTION: The polishing composition consists of a polishing material, benzotriazole, citric acid, hydrogen peroxide, polyvinyl alcohol and water. The polishing material is organic high polymer compound whose average grain diameter is in the range of 5 to 100 nm and its concentration in polishing composition is 5 to 30 wt.%. The concentration of benzotriazole in polishing composition is 0.01 to 3 wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-124158

(P2003-124158A)

(43) 公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

H01L 21/304

622

B24B 37/00

C09K 3/14

550

F I

H01L 21/304

622

D

テ-マ-ト (参考)

3C058

B24B 37/00

H

C09K 3/14

550

C

550 Z

審査請求 未請求 請求項の数2

OL

(全5頁)

(21) 出願番号 特願2001-317778(P2001-317778)

(22) 出願日 平成13年10月16日(2001.10.16)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 竹田 敏郎

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 小川 俊彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 木村 道生

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

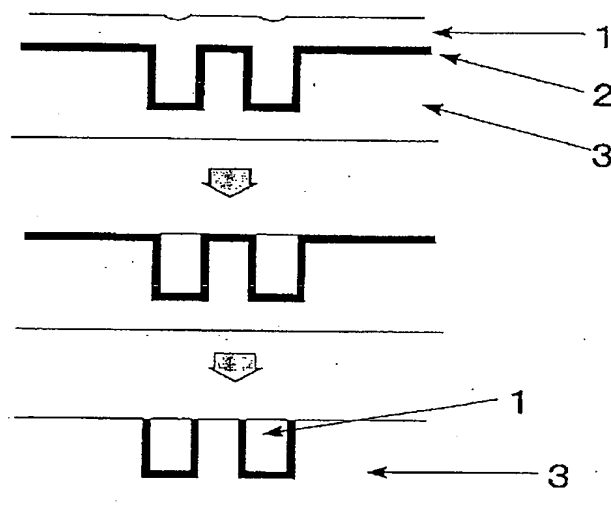
Fターム(参考) 3C058 AA07 AC04 CB01 DA17

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物

(57) 【要約】

【課題】 銅膜とタンタル化合物を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅の研磨レートは大きいがタンタル化合物の研磨レートが小さいという選択性の高い研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 研磨材、ベンゾトリアゾール、クエン酸、過酸化水素、ポリビニルアルコールおよび水よりなる研磨用組成物であり、研磨材が平均粒径5～100nmの範囲にある有機高分子化合物であり、研磨用組成物中の濃度が5～30重量%であり、ベンゾトリアゾールの研磨用組成物中の濃度が0.01～3重量%である研磨用組成物である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 研磨材、(B) ベンゾトリアゾール、(C) クエン酸、(D) 過酸化水素、(E) ポリビニルアルコールおよび(F) 水よりなる研磨用組成物であり、(A) 研磨材が平均粒径5~100nmの範囲にある有機高分子化合物であり、研磨用組成物中の濃度が5~30重量%であり、(B) ベンゾトリアゾールの研磨用組成物中の濃度が0.01~3重量%であり、

(C) クエン酸の研磨組成物中の濃度が0.05~5重量%であり、(D) 過酸化水素の研磨用組成物中の濃度が0.03~5重量%であり、(E) ポリビニルアルコールの研磨組成物中の濃度が0.01~5重量%であることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項2】 ポリビニルアルコールの重合度が300から1,000の範囲にあり、ケン化度が70~90%の範囲にある請求項1記載の研磨用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体、各種メモリーハードディスク用基板等の研磨に使用される研磨用組成物に関し、特に半導体のデバイスウエハーの表面平坦化加工に好適に用いられる研磨用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス業界の最近の著しい発展により、トランジスタ、IC、LSI、超LSIと進化してきており、これら半導体素子に於ける回路の集積度が急激に増大するに伴って半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面の平坦性はますます厳しくなっている。

【0003】一方で配線の微細化による配線抵抗の増大をカバーするために、配線材料としてアルミニウムやタングステンからより電気抵抗の小さな銅配線が検討されてきている。しかしながら銅を配線層や配線間の相互接続に用いる場合には、絶縁膜上に配線溝や孔を形成した後、スパッタリングやメッキによって銅膜を形成し、化学的機械的研磨法(CMP)によって絶縁膜上の不要な銅が取り除かれる。

【0004】かかるプロセスでは銅が絶縁膜中に拡散してデバイス特性を低下させるので、通常は銅の拡散防止のために絶縁膜上にバリア層としてタンタルやタンタルナイトライドの層を設けることが一般的になっている。

【0005】このようにして最上層に銅膜を形成させたデバイスの平坦化CMPプロセスにおいては、初めに不要な部分の銅膜を絶縁層上に形成されたタンタル化合物の表面層まで研磨し、次のステップでは絶縁膜上のタンタル化合物の層を研磨しSiO₂面が出たところで研磨が終了していなければならない。このようなプロセスを図1に示したが、かかるプロセスにおけるCMP研磨で

は銅、タンタル化合物、SiO₂などの異種材料に対して研磨レートに選択性があることが必要である。

【0006】即ちステップ1では銅に対する研磨レートが高く、タンタル化合物に対してはほとんど研磨能力がない程度の選択性が必要である。さらにステップ2ではタンタル化合物に対する研磨レートは大きい、SiO₂に対する研磨レートが小さいほどSiO₂の削りすぎを防止できるので好ましい。

【0007】このプロセスを理想的には一つの研磨材で研磨できることが望まれるが、異種材料に対する研磨レートの選択比をプロセスの途中で変化させることはできないので、プロセスを2ステップに分けて異なる選択性を有する2つのスラリーでそれぞれのCMP工程を実施する。通常溝や孔の銅膜の削りすぎ(ディッシング、リセス、エロージョン)を防ぐためにステップ1ではタンタル化合物上の銅膜は少し残した状態で研磨を終了させる。ついでステップ2ではSiO₂層をストップパーとして残ったわずかな銅とタンタル化合物を研磨除去する。

【0008】ステップ1に用いられる研磨用組成物に対しては、ステップ2でリカバーできないような表面上の欠陥(スクラッチ)を発生させることなく銅膜に対してのみ大きい研磨レートを有することが必要である。

【0009】このような銅膜用の研磨用組成物としては、特開平7-233485号公報に示されているが、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨用組成物である。銅に対して比較的大きな研磨レートが得られているがこれは酸化剤によってイオン化された銅が上記の有機酸とキレートを形成して機械的に研磨されやすくなったためと推定できる。

【0010】しかしながら前記研磨用組成物を用いて、銅膜およびタンタル化合物を有する半導体デバイスを研磨すると、銅とタンタル化合物の研磨選択比が充分でなかったり、銅に対する選択比を高めると配線溝や孔の銅膜が削られ過ぎたり、銅膜表面の平滑性が損なわれる等の問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、銅膜とタンタル化合物を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅の研磨レートは大きいタンタル化合物の研磨レートが小さいという選択性の高い研磨用組成物を提供することにより、更に銅膜表面の平滑性にも優れたCMP加工用の研磨用組成物である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 研磨材、(B) ベンゾトリアゾール、(C) クエン酸、(D) 過酸化水素、(E) ポリビニルアルコールおよび(F) 水よりなる研磨用組成物であり、(A) 研磨材が平均粒径5~100nmの範囲にある有機高分子化合物であり、研磨用組成物中の濃度が5~30重量%であ

り、(B) ベンゾトリアゾールの研磨用組成物中の濃度が 0.01~3 重量%であり、(C) クエン酸の研磨組成物中の濃度が 0.05~5 重量%であり、(D) 過酸化水素の研磨用組成物中の濃度が 0.03~5 重量%であり、(E) ポリビニルアルコールの研磨組成物中の濃度が 0.01~5 重量%である研磨用組成物である。更に好ましい形態としては、ポリビニルアルコールの重合度が 300 から 1,000 の範囲にあり、ケン化度が 70~90% の範囲にある研磨用組成物である。

【0013】

〔発明の詳細な説明〕本発明はかかる上記の問題点を解決するために種々検討した結果、特定の研磨材、化合物、酸化剤および水を含有する研磨用組成物を用いることにより、銅膜に対する研磨レートが大きく、タンタル化合物に対する研磨レートが小さいという高い選択性を得ることができ、銅膜表面の平滑性にも優れた結果が得られることを見だし、発明を完成するに至ったものである。

【0014】本発明に用いられる研磨材は、有機高分子化合物であり、有機高分子で有れば特に限定されないが、例えば、ビニルモノマーの乳化重合などによって得られる有機高分子化合物の微粒子やポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールなど重縮合によって得られる有機高分子の微粒子やフェノール樹脂、メラミン樹脂などの付加縮合によって得られる有機高分子の微粒子をあげることができ、単独或いは任意に組み合わせて用いることができる。好ましくは比較的安価で粒径の揃った極性の低いビニル系高分子である。その有機高分子化合物は微粒子形状で用いられ、その平均粒径は 5~100 nm の範囲にある有機高分子化合物からなるものである。

【0015】また、これらの研磨材は被研磨物表面に研磨材起因のスクラッチの発生を防止したり、保存中に沈殿して組成変化することがないように粒子径が比較的小さい径の小さなものが好ましい。

【0016】研磨材の一次粒子平均径は走査型電子顕微鏡によって観察することができるが、平均粒径は 5 nm~100 nm の範囲にあることがより好ましい。5 nm より小さいと研磨レートが大きくなりにくいので好ましくなく、100 nm を越えると被研磨物表面にスクラッチが発生しやすくなったり、タンタル化合物の研磨レートを押さえることが難しくなるので好ましくない。また特性を損なわない程度でコロイダルシリカ等の無機微粒子を研磨剤として併用することももちろん可能である。

【0017】また研磨材の研磨用組成物中の濃度は 5~30 重量%であることが望ましい。研磨材の濃度が小さくなりすぎると機械的な研磨能力が減少し研磨レートが低下するので好ましくなく、濃度が高すぎる機械的研磨能力が増大してタンタル化合物の研磨レートをおさえることができなくなり、選択性が低下するので好ましくな

い。

【0018】本発明の研磨用組成物はベンゾトリアゾールを含有する。研磨用組成物中の濃度は 0.01~3 重量%であることが望ましい。ベンゾトリアゾールの量が 0.01 重量%未満であると銅膜の研磨レートが大きくなって研磨面の制御が難しくなったり、過研磨になりやすいので好ましくない。3 重量%を越えると銅膜の研磨レートが小さくなって好ましくない。

【0019】本発明の研磨用組成物はクエン酸が含まれる。本発明におけるクエン酸は銅とのキレートを形成し、銅の研磨速度を制御しやすくなるので好ましい。添加量については研磨用組成物中、0.05~5 重量%の範囲で使用する。0.05 重量%未満ではキレート形成効果が不十分であり、5 重量%を越えると研磨速度が制御できなくなり過研磨になるので好ましくない。

【0020】本発明の研磨用組成物は過酸化水素を含有する。本発明における研磨用組成物において過酸化水素は酸化剤として作用しているものである。過酸化水素は銅膜に対して酸化作用を発揮し、イオン化を促進することによって銅膜の研磨レートを高める働きがあるが、研磨用組成物中の濃度は 0.03~5 重量%であることが望ましい。この範囲の濃度から高くなっても低くなり過ぎても銅膜の研磨レートが低下するので好ましくない。

【0021】本発明の研磨用組成物はポリビニルアルコールを含有する。本発明におけるポリビニルアルコールは研磨剤を均一に水中に分散させる効果があり、長期間保存しても研磨剤が沈降しにくくなり、二次凝集してスクラッチが発生しやすくなるのを防ぐことに効果がある。添加量は研磨用組成物中の濃度で 0.01~5 重量%になる範囲が好ましく、0.01 重量%未満では分散効果に乏しく、5 重量%を超えるとスラリーの粘度が高くなり研磨作業性が低下するので好ましくない。

【0022】ポリビニルアルコールの重合度は、300~1,000 の範囲にあることが好ましい。重合度が 300 未満では分散剤としての能力に乏しく、重合度が 1000 を超えると粘度上昇のために研磨作業性が低下するので好ましくない。またケン化度は 70~90% の範囲にあることが望ましい。この範囲以外では研磨作業性と分散性の両立が難しい。

【0023】本発明の研磨用組成物の媒体は水であり、イオン性不純物や金属イオンを極力減らしたものであることが望ましい。研磨用組成物中の水の量は、80~94 重量%である。80 重量%未満であるとスラリー粘度が高くなり作業性が低下したり、研磨時に発熱したりするので好ましくなく、94 重量%を超えると研磨速度が低下したり、研磨選択性が低下するので好ましくない。

【0024】本発明の研磨用組成物は、研磨材、ベンゾトリアゾール、クエン酸、ポリビニルアルコールおよび過酸化水素を水に混合、溶解、分散させて製造する。過酸化水素は研磨直前に前述の各成分を混合した混合液に

添加、混合して使用の方が好ましい。混合方法は任意の装置で行うことができる。例えば、翼式回転攪拌機、超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどが適用可能である。

【0025】また上記成分以外に種々の研磨助剤を配合してもよい。このような研磨助剤の例としては、分散助剤、防錆剤、消泡剤、pH調整剤、防かび剤等が挙げられるが、これらはスラリーの分散貯蔵安定性、研磨速度の向上の目的で加えられる。分散助剤としてはヘキサメタリン酸ソーダ等が挙げられる。もちろん各種界面活性剤などを添加して分散性を向上させることができることは言うまでもない。pH調整剤としては酢酸、塩酸、硝酸等が挙げられる。消泡剤としては流動パラフィン、ジメチルシリコンオイル、ステアリン酸モノ、ジグリセリド混合物、ソルピタンモノパルミチエート等が挙げられる。

【0026】

【実施例】本発明を実施例で具体的に説明する。

＜実施例1～8、比較例1～6＞研磨材として表1の高分子粒子を用い、過酸化水素、ベンゾトリアゾール（BT）、クエン酸、ポリビニルアルコールが表1に示された濃度になるように0.5μmのカートリッジフィルターで濾過されたイオン交換水に混合し、高速ホモジナイザーで攪拌して均一に分散させて実施例1～8、比較例

1～6の研磨用組成物を得た。過酸化水素については研磨直前に混合して用いた。

【0027】＜研磨性評価＞被研磨物は6インチのシリコンウエハー上にスパッタリングで2000Åのタンタル（Ta）並びに電解メッキで10000Åの銅を製膜したものを準備し、銅、Ta面を研磨した。

【0028】研磨は定盤径600mmの片面研磨機を用いた。研磨機の定盤にはロデール社製（米国）のポリウレタン製研磨パッドIC-1000/Suba400を専用の両面テープ張り付け、研磨液組成物（スラリー）を流しながら1分間、銅、タンタル膜を研磨した。研磨条件としては加重を300g/cm²、定盤の回転数を40rpm、ウエハー回転数40rpm、研磨材組成物の流量を200ml/minとした。

【0029】ウエハーを洗浄、乾燥後減少した膜厚を求めることにより研磨速度（Å/min）を求めた。タンタルの研磨速度に対する銅の研磨速度の比を選択比とした。また光学顕微鏡で研磨面を観察して研磨状態を調べ以下のランク分けをした。

◎：良好、○：ごく一部にやや平滑不足があるも全般に良好、×：平滑不足、

【0030】評価結果を表1に示した。

【表1】

	実施例								比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
研磨材（重量%）	C1:15	C1:10	C1:20	C2:10	C2:15	C3:10	C1:10	C4:10	C1:15	C1:15	C4:15	C1:15	C1:50	
過酸化水素（重量%）	3	1	3	3	0.5	1	0.3	1		3	.3	3	3	3
BT*1（重量%）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.3		0.1	0.1	0.1	0.1
クエン酸（重量%）	0.5	1	0.2	1	0.5	0.1	1	0.1	0.1	0.5		0.5	0.5	0.1
PVA*2（重量%）	0.1	1	0.1	1	2	0.1	1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1
研磨速度 C _u （Å/min）	5500	4800	4700	5200	4500	4000	4200	3800	2000	9900	1800	3500	4800	3000
研磨速度 T _a （Å/min）	40	40	35	50	40	45	40	40	40	300	50	50	40	40
選択比	138	120	134	104	113	89	105	95	50	33	36	70	120	75
研磨状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○	×	×	○

*1)ベンゾトリアゾール *2)ケン度88%,重合度500のポリビニルアルコール

C1:平均粒径30nmのポリメチルメタクリレート(PMMA)粒子

C2:平均粒径20nmのPMMAとジビニルベンゼンの共重合体

C3:平均粒径50nmのメラミンホルムアルデヒド縮合物

C4:平均粒径300nmのPMMA粒子

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、銅膜、タンタル膜を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅膜を優先的に研磨可能な研磨液組成物が得られ、半導体デバイスを効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】銅膜を形成させたデバイスの研磨プロセスの概略図

【符号の説明】

1. Cu
2. Ta
3. SiO₂

【図1】

